

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10128783 A**(43) Date of publication of application: **19 . 05 . 98**

(51) Int. Cl.

**B29C 45/00****B29C 45/26****B29C 45/46****B29C 45/73****// B29K101:12**(21) Application number: **09236763**(22) Date of filing: **02 . 09 . 97**(30) Priority: **03 . 09 . 96 JP 08232818**(71) Applicant: **ASAHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **YAMAKI HIROSHI  
MATSUURA YOSHINOBU  
KATAOKA HIROSHI****(54) METHOD FOR MOLDING THERMOPLASTIC RESIN****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent solidification or viscosity increase of resin during a resin charging step by molding the resin while lowering a solidifying temperature of a surface of the resin in contact with a mold during the charging step.

**SOLUTION:** A direct gate is provided at a center of a molding on a surface of a mold. A gap 8, a gas channel groove 9 and a hole 10 communicating with outside of the mold from the groove 9 for supplying and releasing gas are provided on an outer periphery of a cavity of the

mold, and connected to a gas supply unit. An O-ring 11 for gas sealing is provided on an outer periphery of the groove 9, and the cavity is formed in a hermetically sealing structure. And, an ejector pin 12 is sealed by inserting a U-packing 15 between a cavity block 13 and a backup plate 14. In the case of compressing gas in the cavity by charging molten resin to increase its pressure, gas is supplied, then a supply solenoid valve 20 is closed upon starting of resin charging, and at the time of finishing the resin charging, a release solenoid valve 21 is opened. Thus, unnecessary pressure rise during the resin charging is prevented by releasing the gas by a pressure release valve 22.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-128783

(43)公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

B 2 9 C 45/00

B 2 9 C 45/00

45/26

45/26

45/46

45/46

45/73

45/73

// B 2 9 K 101:12

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21)出願番号 特願平9-236763

(71)出願人 000000033

(22)出願日 平成9年(1997) 9月2日

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(31)優先権主張番号 特願平8-232818

(72)発明者 山木 宏

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

(32)優先日 平8(1996) 9月3日

旭化成工業株式会社内

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(72)発明者 松浦 良暢

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72)発明者 片岡 紘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性樹脂の成形法

(57)【要約】

【課題】 熱可塑性樹脂の射出成形において、樹脂充填工程中の樹脂の固化や粘度上昇を防止し、金型表面状態を高度に成成品に転写する方法を、複雑な装置や金型を使用せず経済的に提供する。

【解決手段】 成形する熱可塑性樹脂に0.1重量%以上溶解する圧力で二酸化炭素を充填した冷却金型内に上記熱可塑性樹脂を溶融して充填し、該熱可塑性樹脂の表面の固化温度を低下させて成形する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶融した熱可塑性樹脂を金型に充填して成形する成形法において、上記樹脂充填工程中に、金型に接する該樹脂表面の固化温度を低下させつつ成形することを特徴とする熱可塑性樹脂の成形法。

【請求項2】 上記熱可塑性樹脂が非結晶性樹脂であり、固化温度がガラス転移温度である請求項1の熱可塑性樹脂の成形法。

【請求項3】 上記熱可塑性樹脂への溶解度が、該樹脂の固化温度において空気及び/又は窒素の2倍以上であるガス体を充填した金型キャビティに、該樹脂を充填する請求項1または2の熱可塑性樹脂の成形法。

【請求項4】 上記ガス体が二酸化炭素である請求項3の熱可塑性樹脂の成形法。

【請求項5】 上記ガス体を上記熱可塑性樹脂の固化温度で、該樹脂に0.1重量%以上溶解する圧力で金型キャビティに存在させ、次いで溶融した該樹脂を充填し成形する請求項3あるいは4の熱可塑性樹脂の成形法。

【請求項6】 上記ガス体を上記熱可塑性樹脂の固化温度で、該樹脂に0.5重量%以上溶解する圧力で金型キャビティに存在させ、次いで溶融した該樹脂を充填し成形する請求項3あるいは4の熱可塑性樹脂の成形法。

【請求項7】 上記成形法が射出成形法である請求項1～6のいずれかの熱可塑性樹脂の成形法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性樹脂の成形において、金型表面状態を成形品表面に高度に転写する成形法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】熱可塑性樹脂の成形において、通常、金型の温度は成形樹脂の固化する温度よりも十分に低い温度に保たれる。これは、熱伝導性が著しく低い樹脂素材を、短時間で溶融状態から成形品として取り出せる温度にまで冷却するために必要なことである。また、金型表面状態を高度に成形品に転写するには粘度が低い状態の樹脂を高い圧力で金型に押しつける必要がある。

【0003】しかしながら、樹脂の固化温度よりも金型温度が低いと、樹脂充填と樹脂の固化が同時に進行することになり、樹脂流動先端部（フローフロント）付近で金型に接触した樹脂は、急激に冷却され粘度が高くなるとともに、金型表面に低い圧力で押し付けられた状態で固化するため、金型表面状態を高度に成形品に転写することは困難となる。このため通常の射出成形では、光沢ムラ、ウェルドライン、フローマーク、ジェットイングなどの外観不良や、光ディスク等の精密成形品では微細なピットの転写不良を起こしやすく、薄肉部品ではショートショットを起こすこともある。

【0004】金型表面の転写性を高めるには、樹脂充填工程中の樹脂の固化を防止したり、最小限にとどめるこ

とが必要となる。

【0005】熱可塑性樹脂の射出成形等では、成形サイクルタイムを長くせず、経済的に金型表面転写性を高めることが常に要求されてきた。金型表面転写性を高める手段としてこれまで種々の方法が提案されており、例えば、次のような方法がある。

【0006】（1）金型に熱媒と冷媒を交互に流して金型表面の加熱、冷却を繰り返す方法（Plastic Technology, VOL. 34 (June), 150 (1988)等）。

（2）成形直前に高周波誘導加熱で金型表面を選択的に加熱する方法（USP 4439492等）。

（3）金型表面に絶縁層と導電層を設け、導電層に通電して加熱する方法（Polym. Eng. Sci., Vol. 34 (11), 894 (1994)等）。

（4）金型表面を輻射加熱する方法（合成樹脂, Vol. 42 (1), 48 (1996)等）。

（5）金型表面を断熱層で被覆し、成形樹脂自身の熱で金型表面を加熱しつつ成形する断熱層被覆法（USP 5362226, WO97/04938等）。

【0007】ビー・エイチ・キム（B. H. Kim）の報告（Polym. Plast. Technol. Eng., Vol. 25 (1), 73 (1986)）では、成形直前に電気等の外部エネルギーで金型表面を加熱する上記の（1）～（4）の方法をアクティブコントロール法、それに対して、外部エネルギーを加えず、成形樹脂自身の熱で金型表面を加熱する上記（5）の方法をパッシブコントロール法と称している。

【0008】上記アクティブコントロール法も、パッシブコントロール法もいずれも射出成形時に金型表面を加熱しつつ成形する方法である。すなわち、射出された溶融樹脂が金型壁面に押し付けられる時に金型表面を該樹脂の固化温度以上に加熱することにより金型表面転写性を良くする成形法である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、熱可塑性樹脂の成形において、樹脂充填工程中の樹脂の固化や粘度上昇を防止し、金型表面状態を高度に成形品に転写する方法を経済的に提供することにある。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため本発明者らは検討の結果、従来考えられていた金型表面を加熱することにより金型表面転写性を改良する手法とは全く異なる方法により、金型表面状態が成形品に高度に転写できることを見だし本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、次の各発明からなる。

【0011】（1）溶融した熱可塑性樹脂を金型に充填して成形する成形法において、該樹脂充填工程中に、金型に接する該樹脂表面の固化温度を低下させつつ成形することを特徴とする熱可塑性樹脂の成形法。

【0012】(2) 上記(1)において、熱可塑性樹脂が非結晶性樹脂であり、固化温度がガラス転移温度である成形法。

【0013】(3) 上記(2)において、上記熱可塑性樹脂への溶解度が、該樹脂の固化温度において空気及び/又は窒素の2倍以上であるガス体を充填した金型キャビティに、上記熱可塑性樹脂を充填する成形法。

【0014】(4) 上記(3)において、ガス体が二酸化炭素である成形法。

【0015】(5) 上記(3)または(4)において、上記ガス体を上記熱可塑性樹脂の固化温度で、該樹脂に0.1重量%以上溶解する圧力で金型キャビティに存在させ、次いで溶融した該樹脂を充填し成形する成形法。

【0016】(6) 上記(3)または(4)において、上記ガス体を上記熱可塑性樹脂の固化温度で、該樹脂に0.5重量%以上溶解する圧力で金型キャビティに存在させ、次いで溶融した該樹脂を充填し成形する成形法。

【0017】(7) 上記(1)～(6)のいずれかにおいて、上記成形法が射出成形である成形法。

【0018】本発明は前記従来の金型表面転写性を良くする成形メカニズムとは全く異なるメカニズムによりその目的を達成する方法であり、従来技術とは異なる新しい考え方により著しい効果を得る方法を発見し、本発明に至ったものである。

【0019】本発明に若干関連する公知文献について次に述べる。

【0020】発泡剤や水分を含有する発泡性樹脂の射出成形において、発泡ガスによる成形品表面のスワールマーク等の表面不良をなくすために、樹脂充填に先立ち金型キャビティに加圧ガス体を注入して加圧状態にして成形する、いわゆるカウンタープレッシャー法がある。この方法は金型キャビティを流動する溶融樹脂のフローフロントで、発泡ガスあるいは気化した水分により生じた気泡が破裂し、表面不良の原因となることを防ぐために、金型キャビティにあらかじめガス圧力をかける方法であり、この場合のガス体は樹脂を酸化劣化させないものであれば良く、一般に空気を使用され、不活性なガス体は全てこの成形法に使用できる。このカウンタープレッシャー法は発泡剤含有樹脂や、乾燥が不十分な樹脂の射出成形に使用される方法であり、一般の非発泡性樹脂の成形にこの方法を使用すると、キャビティ内に存在するガス体が、溶融樹脂と金型の間に入り込み転写を阻害したり、ガス体が空気の場合、キャビティ内で樹脂により空気が圧縮される部分では、高温で高酸素濃度の状態となり、樹脂の酸化劣化を引き起こしたりするなどの問題が生じるだけであり、金型表面転写性を高める効果はないといえる。このため、金型表面状態を高度に成形品に転写するには、樹脂充填時のみ金型をわずかに開きキャビティ内の空気を逃がしたり、真空ポンプにより金型内を減圧にするなどの方法も使用されている。

【0021】特開昭62-231715号公報には、水分含有ポリマーアロイの射出成形にカウンタープレッシャー法を用いて成形する方法が示されており、金型キャビティを予備加圧するガス体として空気、窒素、二酸化炭素等の不活性ガス体があげられているが、本発明の考え方を何ら示唆するものではない。

【0022】更に特開昭61-213111号公報には、二種のモノマーを混合し、射出する反応射出成形(Reaction Injection Molding)について、金型キャビティを大気圧の二酸化炭素で置換した後に成形することで、樹脂充填時に樹脂中にエアが巻き込まれて発生するボイドを、減少させる方法が示されている。しかし、二種以上のモノマーを混合した原料の温度よりも金型温度の方が高い反応射出成形と、本発明の熱可塑性樹脂の射出成形とは分野が全く異なり、樹脂充填工程中の樹脂の固化に起因した金型表面転写性不良を改良する手法を開示するものではない。

【0023】一方、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, 2633 (1985) など、多くの文献に示されるように、二酸化炭素を樹脂に吸収させると、樹脂の可塑剤として働き、ガラス転移温度を低下させることが知られているが、樹脂の成形加工に広く応用されるに至っていない。わずかな応用事例として、ドイツ国特許DE 43 148 69号に、生体吸収性のポリエステルに高压容器内で超臨界状態の二酸化炭素や炭化水素などを溶解させてガラス転移温度を低下させ、50℃程度の低温で樹脂を成形する方法が開示されている。しかし、この方法では樹脂全体のガラス転移温度が低下するため、成形にはガラス転移温度の低下分だけ通常よりも低い金型温度を使用する必要があり、樹脂充填工程中の固化に基づく転写不良を防止する効果はない。

【0024】本発明は、従来、金型表面の転写を阻害すると考えられていた金型キャビティ内のガス体に着目したものであり、その効果が発現されるメカニズムは次のように考えられる。

【0025】射出成形では、樹脂は金型キャビティ内に常に層流で流れ、冷却された金型壁面に接触するとその界面に固化層が形成され、後から充填される樹脂はその固化層の内側を流動して前進し、樹脂流動先端部(フローフロント)に達してから金型壁面に向かうファウンテンフローと呼ばれる流動をする。金型キャビティを二酸化炭素などの特定のガス体で、適度なガス圧力で満たしてから樹脂を充填すると、ガス体は流動樹脂のフローフロントで吸収されたり、金型と樹脂の界面に入り込み樹脂表面層に溶解する。樹脂に溶解したガス体は可塑剤として作用し、樹脂表面だけ固化温度を選択的に低下させたり、樹脂の溶融粘度を下げる。薄い樹脂表面層だけ固化温度が下がり、固化温度が金型表面温度以下となれば、樹脂充填工程中の固化が起きず、成形品の金型表面転写性を著しく改良することができることになる。樹脂

表面層に溶解したガス体は、時間とともに樹脂内部に拡散し、樹脂表面層の固化温度が上昇するため、通常の樹脂冷却時間内で表面層は固化し、製品として取り出すことができる。

【0026】この結果、樹脂充填工程中に金型に接する樹脂表面の固化温度を低下させつつ成形することが可能となり、本発明に至った。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0028】本発明で使用される樹脂は、一般の射出成形等に使用できる熱可塑性樹脂である。良好に使用できるのは非結晶性熱可塑性樹脂、非結晶性樹脂が主成分の熱可塑性ポリマーアロイ、あるいは結晶化度が低い一部の結晶性熱可塑性樹脂である。ポリスチレン、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ゴム強化ポリスチレン、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、ABS樹脂、スチレン-メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等のスチレン系樹脂、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレート-スチレン共重合体等のメタクリル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテルあるいはポリスチレン等を配合した変成ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミド、ポリアリレート、ポリアミドイミド、ポリ塩化ビニル、塩化ビニル-エチレン共重合体、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体等の塩化ビニル系樹脂等は特に良好に使用できる。更にこれらの樹脂のブレンド、これらの非結晶性樹脂に一部の結晶性樹脂を配合した樹脂、無機物や有機物の各種充填材が配合された樹脂である。

【0029】本発明では、使用するガス体が樹脂に良く溶解する組み合わせが好ましい。ガス体として二酸化炭素を使用する場合、二酸化炭素との親和性が高く、二酸化炭素の溶解度が高い樹脂の方が大きな効果が得られる。更に本発明では、各種難加工性樹脂で、成形品外観が悪くなる樹脂も効果が大きく現れる。

【0030】本発明に述べる樹脂の固化温度は、溶融した熱可塑性樹脂が金型内で固化する温度であり、非結晶性樹脂ではガラス転移温度、結晶性樹脂では結晶化開始温度である。非相溶系ポリマーアロイにおいては、海島構造の海を構成する樹脂の、ガラス転移温度または結晶化開始温度である。ここで、結晶性樹脂の結晶化開始温度は、示差熱量計を用いて樹脂を成形時の温度まで加熱し溶融させた後、20℃/分の速度で冷却し、樹脂の結晶化による発熱が最初に認められる温度とする。

【0031】また、本発明において金型キャビティに充填するガス体とは、熱可塑性樹脂への溶解度が大きく、該樹脂の固化温度において空気及び/又は窒素の2倍以上の溶解度を有し、樹脂の可塑性効果を有するガス体である。すなわち、ガス体は金型キャビティに存在し、樹脂充填工程中に樹脂表面に吸収されて、金型に接する樹

脂表面の固化温度を低下させるガス体である。樹脂への溶解度が空気や、窒素程度のガス体では、従来から知られるように、キャビティ中で金型表面の転写を阻害するだけであり、従って少なくともこれらの2倍以上の樹脂への溶解度が必要である。また、樹脂を劣化させないこと、金型や成形する環境に対し危険性がないこと、安価であることなどの制約から選定される。ガス体は溶解度が大きいものであれば2種以上の混合物であっても使用できる。

【0032】具体的には二酸化炭素、メタン、エタン、プロパンなどの炭化水素、およびその一部水素をフッ素などで置換したフロンなどであり、使用する熱可塑性樹脂により最適な物が選択される。この中で二酸化炭素は安全性、価格、取り扱いやすさ等の点で最も良好に使用できるだけでなく、樹脂に良く溶解して可塑剤となり、樹脂の固化温度を低下させる効果も大きい。

【0033】次に本発明に最も良好に使用されるガス体である二酸化炭素の各樹脂への溶解量、二酸化炭素溶解による樹脂のガラス転移温度（以後T<sub>g</sub>と略称する）の低下等について図面を用いて説明する。

【0034】図1～図10は各種文献に記載の報告を示したものである。すなわち、図1と図2は、成形加工'96 (JSP'96 Tech. Papers), 279 (1996) より、図3～図6と図9は、J. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, 4019 (1985) より、図7と図10はJ. Appl. Polym. Sci., Vol. 30, 2633 (1985) より、図8はJ. Membrane Sci., Vol. 5, 63 (1979) からそれぞれ引用した図である。

【0035】図1と図2はポリスチレンへの二酸化炭素と窒素の溶解量を示した図であり、二酸化炭素は窒素の約10倍の溶解量がある。

【0036】図3と図4は液状可塑剤を含むポリスチレンへの二酸化炭素の溶解量を示し、図5は二酸化炭素溶解によるT<sub>g</sub>の低下量を示す。ポリスチレンは二酸化炭素を溶解させることにより、容易にT<sub>g</sub>を下げるができる。

【0037】図6と図7はポリメチルメタクリレートおよびポリフッ化ビニリデンポリマーアロイへの二酸化炭素の溶解量と、二酸化炭素溶解によるT<sub>g</sub>の低下量を示した図であり、二酸化炭素溶解によりT<sub>g</sub>を下げるができる。

【0038】図8と図9はポリカーボネートとポリスルホンへの二酸化炭素溶解量を示した図である。

【0039】図10は各樹脂の二酸化炭素溶解によるT<sub>g</sub>低下量をまとめて示した図である。二酸化炭素溶解によるT<sub>g</sub>の低下量はポリカーボネートを除けばほぼ同一である。ポリカーボネートは二酸化炭素溶解によるT<sub>g</sub>の低下が特に大きい。

【0040】金型キャビティに封入するガス圧力は、高い圧力になるほど多量のガス体が樹脂に溶解するため、より固化温度が低くなり、低い金型温度でも樹脂充填工程中の固化を防止できることになる。実用的には、要求する金型表面転写性の程度、樹脂やガス体の種類、金型温度等から必要なガス圧力が決まり、高い溶解性を持つガス体を使用し、金型温度を高く設定すれば低いガス圧力で十分な転写性を得ることもできる。

【0041】圧力の下限は、樹脂に溶解したガス体の可塑剤効果から決まり、樹脂の固化温度において、平衡状態で0.1重量%樹脂に溶解する圧力であり、好ましくは0.5重量%溶解する圧力である。ここで用いるガス体の樹脂への溶解度は、圧力降下法による測定値である。これ未満の圧力や大気圧であっても、二酸化炭素などの溶解性の高いガス体を使用すれば、キャビティを真空ポンプにより減圧にしたときと同等以上の転写性向上効果を得ることができる。低い圧力で使用する場合は、キャビティを可能な限り特定ガス体で置換することが好ましい。

【0042】また、圧力の上限は、特に限定はないが、あまりに高圧になると金型を開こうとする力が無視できなくなったり、金型のシールが難しくなるなどの問題が生じやすいことから、15MPa以下が実用的であり、好ましくは10MPa以下である。ガス圧力は1工程に使用するガス体の量を最小限に押さえ、金型のシールやガス供給装置の構造を簡単にするために、要求する効果が得られる範囲で低い方が好ましい。

【0043】型閉時に型内に残る空気は、型締め中や型締め完了後に使用するガス体で置換した方が好ましいが、使用するガス圧力が1MPaを超えるような場合、空気の影響はほとんど無視できる。

【0044】樹脂充填後、キャビティ外に押し出されたガス体を解放し、大気圧とする。ガス体の解放は、キャビティ内を溶融樹脂で満たした後に行う。樹脂充填後は金型表面状態を成形品に転写するため、成形品表面が固化するまでキャビティ内の樹脂に十分な圧力を与えることが望ましい。特に、金型表面にある点状の凹み形状を転写する場合には、凹み内部のガス圧力に対抗して樹脂を金型に押しつける必要があり、このような場合には通常の成形よりも高い樹脂圧力で成形することが望ましい。

【0045】樹脂中に溶解したガス体は、樹脂の成形後に成形品を大気中に放置すれば徐々に大気中に放散する。放散により成形品に気泡を生じることはなく、放散後の成形品の機械的性能は通常の成形法で作ったものと変わらない。

【0046】ガス体をキャビティに供給、排出する装置、ガス配管および金型は、ガス体の液化を防ぐための対策をとることが好ましい。これはガス体の液化が起きるような温度では、高いガス圧力が得られないばかり

か、キャビティ内で液化ガスが樹脂に触れると多量のガスが樹脂中に溶け込み、ガス圧力解放後に成形品表面が発泡し、外観不良を起こすためである。液化防止の対策としては、ガス体を加温器により加熱し、ガス体の流路や金型の温度もガス体の臨界温度以上に保つことや、樹脂充填時にキャビティからガス体が押し出されことによる大幅な圧力上昇を防止するために、キャビティと配管内のガス圧力を任意の範囲に保つことのできる圧力解放弁や、キャビティからガス体が逆流可能なガス溜めを設けることがあげられる。ただし、ガス体の液化を防止するために、ガス体の温度を過剰に高くすることは、ガス体の膨張によりキャビティ内のガス量が減少するため好ましくない。

【0047】通常、カウンタープレッシャー法による成形などで金型を気密構造にするには、パーティング面や各プレート間をOリングでシールし、キャビティに連通する突き出しピンなどの可動ピンもOリングでシールしたり、突き出しピンが固定された突き出しプレート部分全体を覆い気密とするなどの方法が採られている。突き出しピンのシールにOリングを使用する場合、2枚のプレート間にOリングを入れた後に、突き出しピンを通すことが必要である。この時、突き出しピン先端のエッジでOリングを傷つけたり、ピン挿入抵抗が大きいとOリングがねじれ確実なシール性が確保できないことが多い。これに対し、半径方向の断面形状がU字形のゴムパッキン（以下、Uパッキン）でシールすると、突き出しピン挿入時に挿入抵抗が少なく、ピン先端のエッジで傷ついたり、ねじれたりすることなく容易に金型組立ができ、高い信頼性のシール性を得ることができる。

【0048】また、可動ピンをパッキンでシールする場合、キャビティとパッキン間でピンまわりの隙間に入った加圧ガス体は、樹脂充填により隙間に閉じこめられ、成形品表面が冷え金型表面から離れると、キャビティに流れ出し、十分に固まっていない成形品表面を凹ませたり、型開き時に成形品を膨らませ変形させることがある。このような問題が生じる場合は、ピンまわりの隙間に入った加圧ガス体を、キャビティ以外の経路から金型外に排出できる溝や穴を金型に設け、樹脂充填後、キャビティから押し出されたガス体の排出と同時に排気することが望ましい。図12にキャビティ以外の経路から金型外に加圧ガス体を排出できる金型の構造例を示す。

【0049】キャビティへのガス体の注入は、一般にキャビティのガス抜きに用いられる金型構造を用いれば可能であり、キャビティ外周のパーティング面に設けたスリット、金型入れ子や突き出しピンの隙間、ガス抜きピン、多孔質焼結体でできた入れ子などが使用できる。キャビティを大気圧付近のガス体で置換する場合、キャビティの空気を、できるだけ短時間に、できるだけ少量のガス体で、できるだけ100%近く置換する、経済的な方法が必要であり、金型スリットからガス体を吹き込む方

法が適している。キャビティへ樹脂を充填するに先立ち、金型スプル付近よりガス体を注入して成形することにより、ガス体が樹脂により押されて、ガス体によりキャビティに残存する空気を金型外へ排出しつつ成形されることになる。すなわち、金型のスプル、ランナ、ゲート付近を十分にガス体で置換すれば、樹脂に触れるガス体は常に注入したガス体となる。

【0050】図11はキャビティを加圧するガス体を金型のスプル部分から注入するノズルを示す。図11において、射出シリンダ1に連結するノズル2にはノズル先端3を開閉するニードル弁4がある。ノズル先端部にアウトノズル5があり、ノズル本体2とアウトノズル5で形成される空間6は通路7を通してガス体源と連結している。アウトノズル5が軽く金型に接触すると空間6はキャビティに連結し、この状態でガス体を空間6から金型へ圧入する。次いで射出シリンダ1が前進してアウトノズル5が金型に強く押し付けられると、アウトノズル5を金型に押しつけていたスプリングが圧縮され、ノズル本体2が前進して、空間6と金型との連結は遮断される。この状態で射出シリンダ1より樹脂を金型に充填する。

【0051】本発明には、ガス体を金型キャビティに大気圧から1MPa程度の低い圧力で満たし、次いで溶融樹脂の充填によりキャビティのガス体を圧縮し、ガス圧力を増加させつつ成形する方法も含まれる。Oリング等でキャビティのガス体をシールした構造の金型を用い、キャビティをガス体で大気圧から1MPa程度の低い圧力で満たし樹脂を充填すると、樹脂によりガス体は圧縮され、樹脂充填が進む程ガス圧力は上昇する。ガス圧力が上昇すると樹脂中に溶解するガス量が増大し、溶解したガス体により樹脂は可塑化され、流動性は良くなり、高い金型表面転写性を得ることができる。一般の射出成形品では、射出圧力伝達の悪い樹脂流動末端部の金型表面転写性はゲート付近に比べ低い、上記の方法では流動末端部の金型表面転写性を改良することができる。

【0052】同様な効果は、金型表面の微細な凹部の転写に対しても有効である。一般に、微細な凹部では、樹脂流動中の固化や凹形状内にトラップされた空気のために、十分奥まで樹脂が入り込めない場合が多いが、本発明ではトラップされたガス体が樹脂に吸収されるため樹脂充填の障害となることが少なく、吸収されたガス体の可塑剤効果により樹脂の固化温度が下がり、流動性が増すため、凹部の奥まで樹脂を充填することが可能となる。

【0053】さらに本発明はキャビティのガス体圧力がより低圧で型表面再現性効果をもたらす別の成形法も同時に提供する。すなわち、樹脂に溶解し可塑剤となる液体を、金型と溶融樹脂が接触する界面に存在させることにより、成形工程中に樹脂表面の固化温度を低下させつつ成形する成形法も含まれる。適度に可塑剤を選定し、

適度な厚みに型表面に被覆することにより、成形品の型表面再現性が改良される。

【0054】また、二酸化炭素等を溶解し易い液体の気化物及び／又は霧状微粒子状分散体を含む二酸化炭素等を、冷却した金型のキャビティへ圧入して成形する成形法も本発明に含まれる。ここに述べる液体は二酸化炭素の溶解量が大きく、沸点が金型温度以上で樹脂に良く溶ける液体である。二酸化炭素の溶解量が大きな樹脂の良溶剤、可塑剤が良好に使用できる。一般には水、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、エチルアルコール等のアルコール類や種々の極性溶剤等が使用できる。

【0055】二酸化炭素等を溶解し易い液体の気化物、及び／又は霧状微粒子状に分散した該液体を含む二酸化炭素を、冷却した金型のキャビティへ圧入すると、キャビティ表面は、結露等により樹脂の可塑化効果を有し二酸化炭素等を多量に含む液体の薄層で被覆され、該表面に成形中の樹脂を押し付けて、樹脂表面層に多量の二酸化炭素を含浸させて成形品の金型表面転写性を良くすることもできる。すなわち型表面に多量の二酸化炭素を含有する液体を存在させることにより、キャビティ中に低圧力の二酸化炭素を供給するだけで、十分な量の二酸化炭素を樹脂表面に供給する方法である。

【0056】金型表面の薄層液体の厚みは、樹脂充填時の樹脂固化層が型表面をスリップしない範囲の厚みにする必要があり、一般には0.1μmから10μm程度の範囲が好ましい。二酸化炭素中の液体の濃度はこの薄層液体の厚みになる濃度にしてキャビティへ圧入することが好ましい。

【0057】本発明では各種の射出成形法が良好に使用できる。一般に、金型表面転写性に劣るとされる、ガスアシスト射出成形、液体アシスト射出成形、射出圧縮成形などの低圧射出成形法は良好に使用できる。さらに樹脂のフローフロント流動速度が200mm/秒以下、特に100mm/秒以下の低速充填を含む射出成形も良好に使用できる。これには樹脂の流動速度が一時的に低速になる場合、瞬間的に流動が止まる場合、全体的に低速の場合等の各種が含まれる。本発明によれば、樹脂充填時の樹脂の固化を防止できるため、ガスアシスト射出成形にみられるヘジテーションマークと呼ばれる樹脂流動速度の差に起因した、部分的な金型表面転写性の違いも少なくなる。

【0058】また本発明では、前述した金型表面温度を高める既存の金型表面転写性改良法と組み合わせることもできる。これらの成形法では、金型温度が高いため、樹脂充填時に樹脂と金型が密着しやすく、キャビティ内の空気が樹脂と金型の間にトラップされると、樹脂表面に凹みとなることが多い。本発明と組み合わせることにより樹脂表面の凹み不良が改善されるだけでなく、より低い金型温度で高い金型表面転写性が得られ加



熱効率を高めることができる。

【0059】さらに本発明は、樹脂充填工程中に樹脂に振動を加える方法と組み合わせることで、高い金型表面転写性と高い機械物性をあわせ持った成形品を得ることもできる。樹脂に振動を加える方法としては、射出シリンダ中の樹脂を加振する方法 (Polym. Plast. Technol. Eng., 17 (1), 11 (1981) など)、金型を加振する方法 (成形加工' 97 (JSP' 97 Tech. Papers), 185, (1997) など)、キャビティ内の加圧ガスを加振する方法 (Plastics World, July, 8 (1997) など) があげられる。特に、キャビティ内の加圧ガスを加振する方法と本発明の併用では、従来使用していた窒素ガスによる転写阻害が防止できるため高い併用効果が得られる。

【0060】

【実施例】以下に実施例、比較例を用いて本発明の効果をさらに具体的に説明する。

【0061】射出成形に使用した樹脂は、ゴム補強ポリスチレン (旭化成工業製、商品名: スタイロン400)、ガラス繊維20%充填ABS樹脂 (旭化成工業製、商品名: スタイラックABS R240A)、メタクリル樹脂 (旭化成工業製、商品名: デルベツト 80NH)、ポリカーボネート (帝人化成製、商品名: パンライト L1225) である。

【0062】ガス体としては純度99%以上の二酸化炭素を使用した。

【0063】成形機は住友重機械工業製のSG50を使用した。

【0064】成形品は厚み2mmで縦横各100mmの正方形平板である。金型の構造を図12に、ガス供給装置の構造を図13に示す。尚、図12中 (a) は金型全体の断面図、(b) は金型の移動側断面図で (a) 中のA-A' 断面図、(c) はキャビティ外周部の詳細断面図、(d) は付き出しピンのシール部詳細断面図である。

【0065】金型表面は、移動側キャビティ表面の半分を梨地処理し、他は鏡面とした。成形品中心に直径8mmのダイレクトゲートを設け、スプルの長さは58mm、ノズルタッチ部の直径を3.5mmとした。金型のキャビティ外周にはガス供給と開放のための深さ0.05mmの隙間8とガス流路溝9、およびガス流路溝9から金型外に通じる孔10を設けてガス供給装置と接続し、ガス流路溝9の外周にガスシールのためにリング11を設け、キャビティを気密構造とした。また、突き出しピン12はキャビティブロック13とバックアッププレート14間にUパッキン15を挿入してシールした。Uパッキンには日本バルカー工業製MPRシリーズを用いた。金型外に通じる孔10は、突き出しピン12のまわり、およびキャビティブロック13とバックアッ

プレート14間の隙間にも通じ、隙間のガス体を樹脂充填完了と同時に解放できる構造とした。

【0066】ガス供給装置は、液化炭酸ガスを充填したボンベ16を40℃で保温し約12MPaのガス体供給源として用いた。ガス体はボンベ16より加温器17を通り、減圧弁18にて所定圧力に調圧された後、約40℃に保温された内容量100cm<sup>3</sup>のガス溜19に溜められる。金型キャビティへのガス体供給は、ガス溜19の下流にある供給用電磁弁20を開け、同時に解放用電磁弁21を閉じることで行われ、樹脂充填中はガス溜とキャビティはつながっている。樹脂充填が終了すると同時に、供給用電磁弁20を閉じ、解放用電磁弁21を開けることでガス体を金型外に解放する。溶融樹脂の充填によりキャビティ内のガス体を圧縮し圧力を増す場合には、ガス体供給後、樹脂充填開始とともに供給用電磁弁20を閉じ、樹脂充填の終了時に、解放用電磁弁21を開け、樹脂充填中の不要な圧力上昇は圧力解放弁22よりガスを解放することで防止する。

【0067】金型表面状態の転写性は、鏡面部分の表面光沢測定、光学顕微鏡による観察、梨地部分の表面粗さ測定で評価した。表面光沢の測定には、スガ試験機製の変角光沢計、商品名: UGV-5K、表面粗さの測定には東京精密製、商品名: サーフコム575Aを用いた。

【0068】[実施例1] キャビティ表面温度70℃の金型内に、二酸化炭素を5.0MPaの圧力で満たし、樹脂温度220℃のゴム補強ポリスチレンを充填時間0.6秒および2.4秒で充填し、シリンダ内樹脂圧力35MPaで10秒間保圧し、20秒間冷却した後成形品を取り出した。金型に満たした二酸化炭素は、樹脂充填完了と同時に大気中に解放した。

【0069】得られた成形品の表面光沢を測定した結果、充填時間によらず表面光沢に優れる (60度鏡面光沢度=いずれも101) ことが確認された。

【0070】[実施例2] 金型に満たす二酸化炭素の圧力を2.5MPaとし、それ以外は実施例1と同様にして成形品を得た。

【0071】得られた成形品の表面光沢を測定した結果、充填時間によらず表面光沢に優れる (60度鏡面光沢度=いずれも88) ことが確認された。

【0072】[実施例3] 金型キャビティ表面温度を80℃とし、それ以外は実施例2と同様にして成形品を得た。

【0073】得られた成形品の表面光沢を測定した結果、充填時間によらず表面光沢に優れる (60度鏡面光沢度=いずれも108) ことが確認された。

【0074】[実施例4] ガラス繊維20%充填ABS樹脂を用い、キャビティ表面温度88℃、樹脂温度240℃、保圧力70MPaとした以外は、実施例1と同様にして成形品を得た。得られた成形品の表面光沢を測定した結果、充填時間によらず表面光沢に優れる (60度

鏡面光沢度=99及び100)ことが確認された。

【0075】また、成形品の表面を顕微鏡で100倍の倍率で観察したところ、表面にはガラス繊維がほとんど露出しておらず平滑であった。

【0076】【実施例5】キャビティ表面温度80℃の金型内に、二酸化炭素を5.0MPaの圧力で満たし、樹脂温度240℃のメタクリル樹脂を充填時間0.6秒で充填し、シリンダ内樹脂圧力80MPaで10秒間保圧し、20秒間冷却した後成形品を取り出した。金型に満たした二酸化炭素は、樹脂充填完了と同時に大気中に解放した。得られた成形品の梨地部分の表面粗さ $R_{max}$ は12.0 $\mu$ mであった。

【0077】【実施例6】キャビティ表面温度120℃の金型内に、二酸化炭素を5.0MPaの圧力に満たし、樹脂温度300℃のポリカーボネートを充填時間0.6秒で充填し、シリンダ内樹脂圧力120MPaで10秒間保圧し、20秒間冷却した後成形品を取り出した。金型に満たした二酸化炭素は、樹脂充填完了と同時に大気中に解放した。

【0078】得られた成形品の梨地部分の表面粗さ $R_{max}$ は11.5 $\mu$ mであった。

【0079】【比較例1】金型にガス供給装置を接続せずに大気開放し、それ以外は実施例1と同様にして成形品を得た。

【0080】得られた成形品の表面光沢を測定した結果、充填時間0.6秒で60度鏡面光沢度=61、充填時間2.4秒で60度鏡面光沢度=48と表面光沢は劣り、充填時間に依存することが確認された。

【0081】【比較例2】金型に満たすガスに窒素を用

い、それ以外は実施例1と同様にして成形品を得た。

【0082】得られた成形品の表面光沢を測定した結果、表面光沢は比較例1よりも劣る(充填時間0.6秒で60度鏡面光沢度=46、充填時間2.4秒で60度鏡面光沢度=40)ことが確認された。

【0083】【比較例3】金型にガス供給装置を接続せずに大気開放し、それ以外は実施例4と同様にして成形品を得た。

【0084】得られた成形品の表面光沢を測定した結果、充填時間0.6秒で60度鏡面光沢度=85、充填時間2.4秒で60度鏡面光沢度=62と表面光沢は劣り、充填時間に依存することが確認された。

【0085】また、成形品の表面を顕微鏡で観察したところ、表面には多数のガラス繊維および凹凸がみられた。

【0086】【比較例4】金型にガス供給装置を接続せずに大気開放し、それ以外は実施例5と同様にして成形品を得た。

【0087】得られた成形品の梨地部分の表面粗さ $R_{max}$ は8.2 $\mu$ mであった。

【0088】【比較例5】金型にガス供給装置を接続せずに大気開放し、それ以外は実施例6と同様にして成形品を得た。

【0089】得られた成形品の梨地部分の表面粗さ $R_{max}$ は7.4 $\mu$ mであった。

【0090】実施例、比較例の結果をまとめて表1、表2に示す。

【0091】

【表1】

	樹脂	金型温度 (℃)	ガス種	ガス圧力 (MPa)	60度鏡面光沢度(%)	
					樹脂充填時間	
					0.6秒	2.4秒
実施例1	HIPS*1	70	二酸化炭素	5.0	101	101
実施例2	HIPS	70	二酸化炭素	2.5	88	88
実施例3	HIPS	80	二酸化炭素	2.5	108	108
実施例4	ABS-GF*2	88	二酸化炭素	5.0	99	100
比較例1	HIPS	70	空気	0.1	61	48
比較例2	HIPS	70	窒素	5.0	46	40
比較例3	ABS-GF	88	空気	0.1	85	62

\*1 HIPS : ゴム補強ポリスチレン

\*2 ABS-GF : ガラス繊維20%充填ABS樹脂

【0092】

【表2】

	樹脂	金型温度 (°C)	ガス種	ガス圧力 (MPa)	表面粗さ $R_{\text{max}}$ ( $\mu\text{m}$ )	転写率 (%)
実施例5	PMMA* <sup>1</sup>	80	二酸化炭素	5.0	12.0	91
実施例6	PC* <sup>2</sup>	120	二酸化炭素	5.0	11.5	87
比較例4	PMMA	80	空気	0.1	8.2	62
比較例5	PC	120	空気	0.1	7.4	56

\* 1 PMMA: メタクリル樹脂

(金型の表面粗さ  $R_{\text{max}}$ : 13.2  $\mu\text{m}$ )

\* 2 PC : ポリカーボネート

## 【0093】

【発明の効果】本発明によって、経済的に金型表面状態を高度に成形品に転写することが可能となるため、従来、成形品の外観が悪い場合にやむをえず施されていた塗装などの後工程が不要になり、部品の大幅なコストダウンができる。また、微細な金型表面状態を成形品に均一に転写することができないために、射出成形に比べ生産性の低いプレス成形で成形していた平面レンズなどの生産性が著しく高められ、新たな射出成形の用途分野を創造できるなどの効果が期待できる。

【0094】本発明の成形法で良好に成形される成形品には、光学機器部品、弱電機器、電子機器、事務機器等のハウジング、各種自動車部品、各種日用品、等の樹脂射出成形品があげられる。多点ゲートで射出成形され、その結果ウエルドラインが多数発生する電子機器、電気機器、事務機器のハウジング等や、艶消し状成形品、パターンしぼ成形品の外観向上に適する。また、透明な合成樹脂を用いて成形したレンチキュラーレンズ、フレネルレンズ等のレンズ、光ディスク等の記録用ディスク、液晶表示部品である導光板、拡散板等の各種光学部品の射出成形品にも好適である。本発明法で成形されるこれらの成形品は、型表面の再現性が良くなり、光沢度の向上、ウエルドラインによる外観不良の減少、型表面のシャープエッジの再現性向上、微細な型表面凹凸の再現性向上などの効果があるだけでなく、樹脂充填工程時に発生する成形品表面付近の内部ひずみが低減され、複屈折の減少、耐薬品性の向上、配合したゴムの配向低減によるメッキ性能向上などの効果もある。そして、キャビティ内に高圧のガスを封入することで、樹脂充填工程時に発生するメルトフロントからのガスの発生が抑制されるため、金型汚れが減少したり、成形品の離型力が低減するなどの効果も期待される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】ポリスチレンへの二酸化炭素の溶解量を示す図である。

【図2】ポリスチレンへの窒素ガスの溶解量を示す図である。

【図3】ポリスチレンへの二酸化炭素の溶解量を示す図である。

【図4】ポリスチレンへの二酸化炭素の溶解量を示す図

である。

【図5】ポリスチレンへの二酸化炭素溶解によるTgの低下量を示す図である。

【図6】PMMA/PVF2系ポリマーアロイへの二酸化炭素の溶解量を示す図である。

【図7】PMMA/PVF2系ポリマーアロイへの二酸化炭素溶解によるTgの低下量を示す図である。

【図8】ポリカーボネートへの二酸化炭素の溶解量を示す図である。

【図9】ポリスルホンへの二酸化炭素の溶解量を示す図である。

【図10】各合成樹脂の二酸化炭素溶解によるTgの低下を示す図である。

【図11】本発明を実施する射出成形機ノズルの本発明に直接係わる部分の断面を示す図である。

【図12】本発明を実施する金型の本発明に直接係わる部分の断面を示す図である。

【図13】本発明を実施するガス供給装置の構造を示す図である。

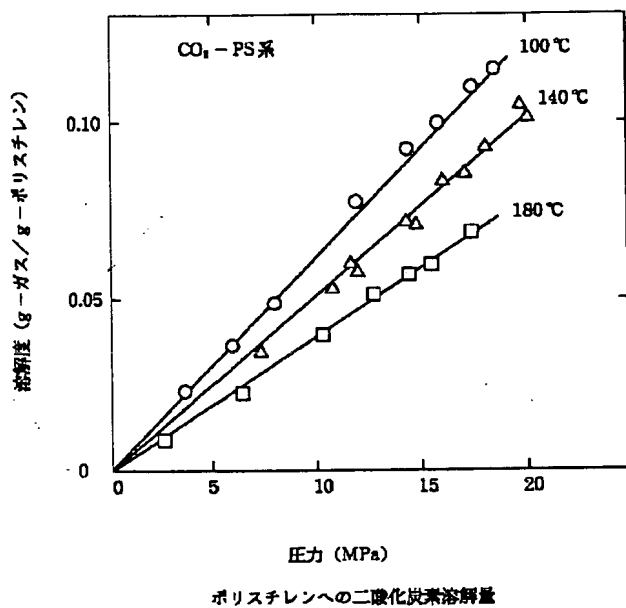
## 【符号の説明】

- 1 射出シリンダ
- 2 ノズル
- 3 ノズル先端
- 4 ニードル弁
- 5 アウタノズル
- 6 空間
- 7 通路
- 8 隙間
- 9 ガス流路溝
- 10 ガス流路溝から金型外に通じる孔
- 11 Oリング
- 12 突き出しピン
- 13 キャビティブロック
- 14 バックアッププレート
- 15 Uパッキン
- 16 ボンベ
- 17 加温器
- 18 減圧弁
- 19 ガス溜
- 20 供給用電磁弁

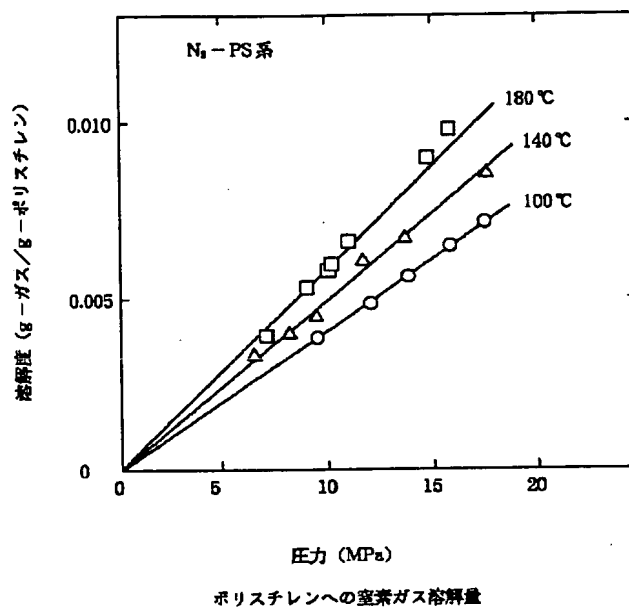
## 2.1 解放用電磁弁

## 2.2 圧力解放弁

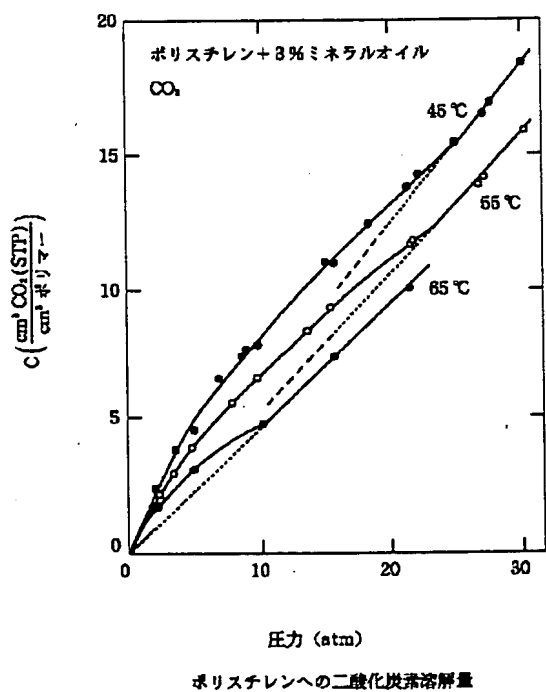
【図1】



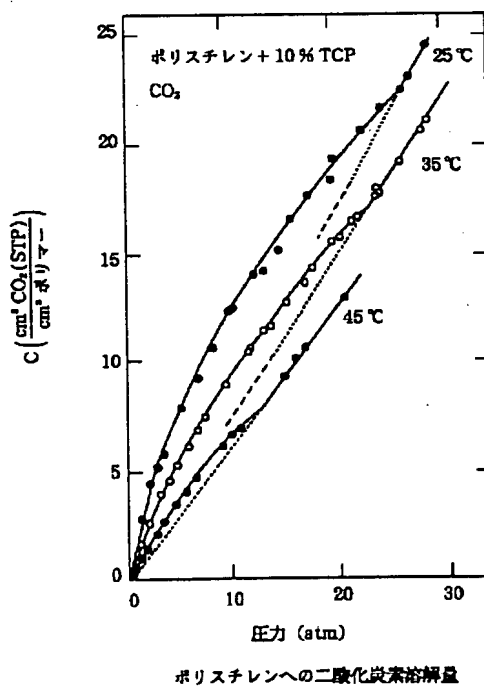
【図2】



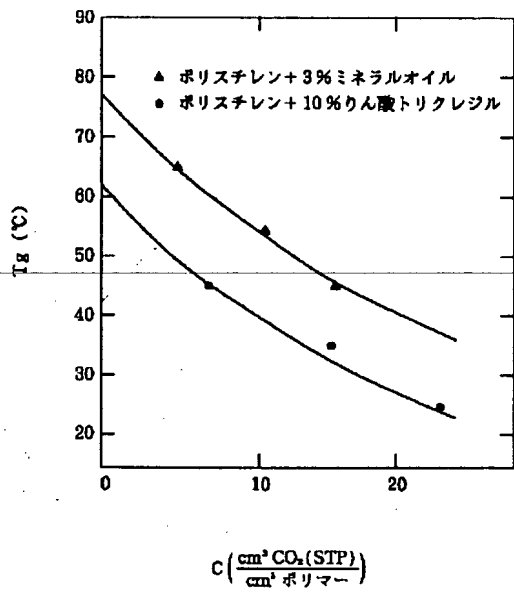
【図3】



【図4】

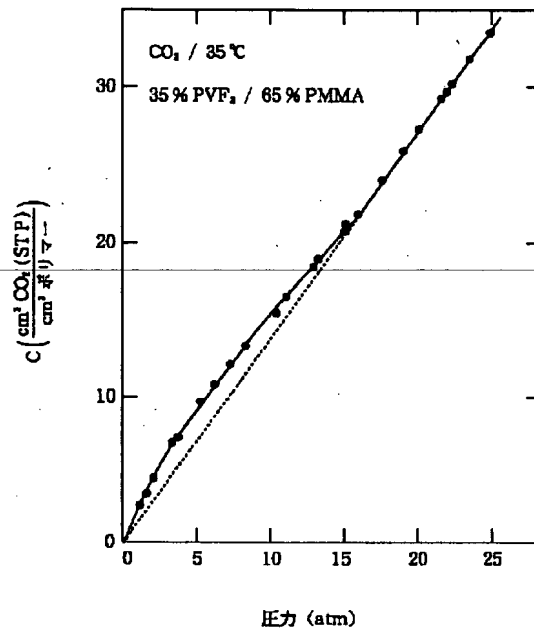


【図5】



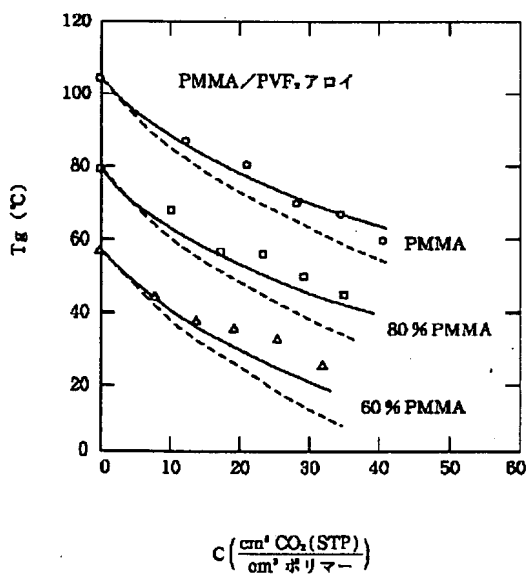
ポリスチレンへの二酸化炭素溶解による  $T_g$  の低下

【図6】



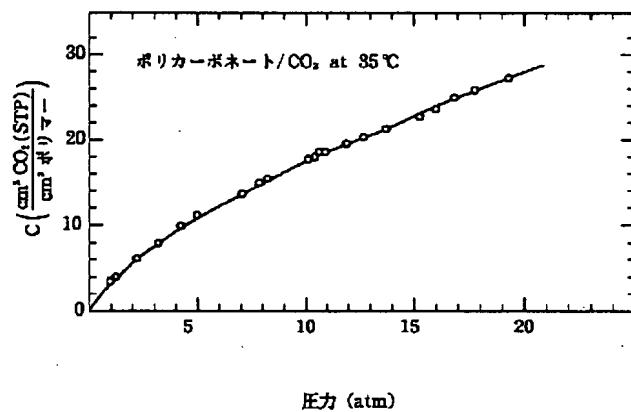
PMMA/PVF<sub>2</sub>系ポリマーアロイへの二酸化炭素溶解量

【図7】



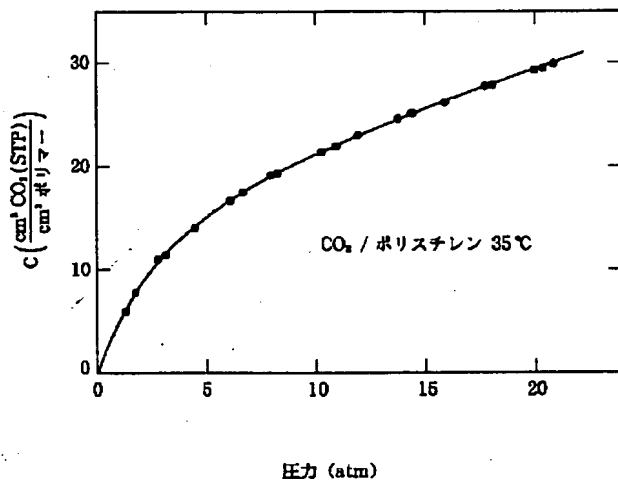
PMMA/PV<sub>2</sub>系ポリマーアロイへの二酸化炭素溶解による  $T_g$  の低下

【図8】



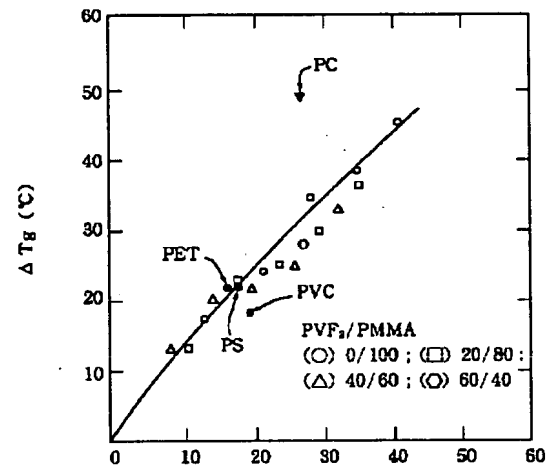
ポリカーボネートへの二酸化炭素溶解量

【図9】



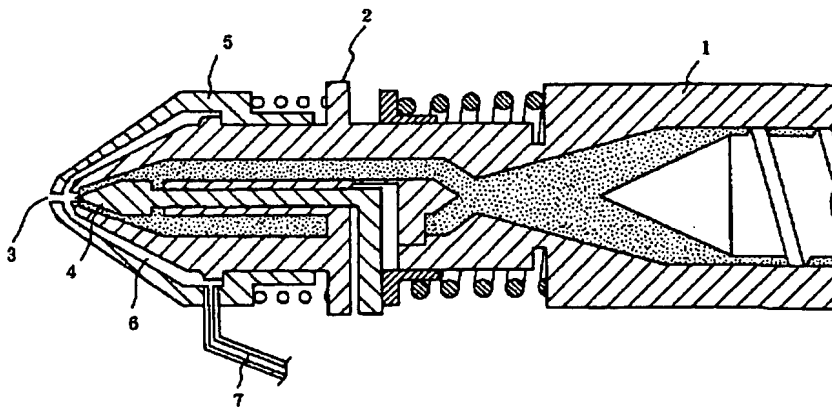
ポリスルホンへの二酸化炭素溶解量

【図10】

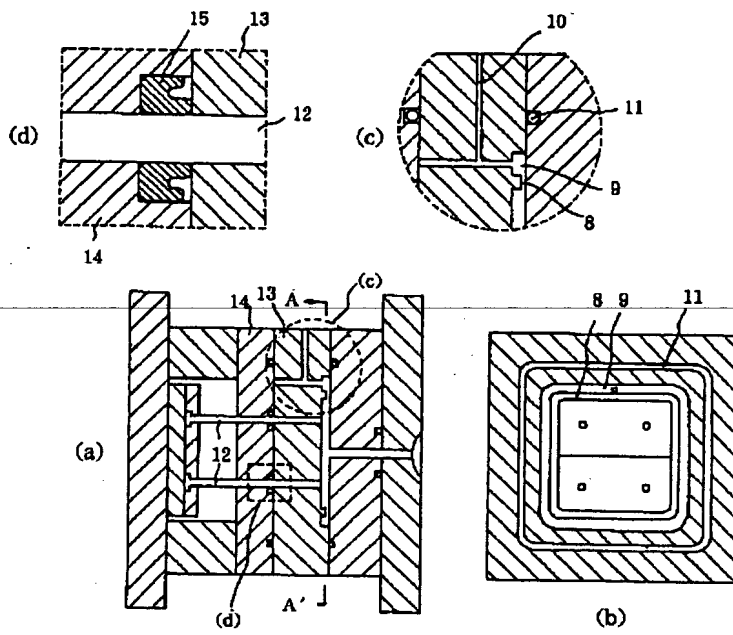


各合成樹脂の二酸化炭素溶解によるTgの低下

【図11】



【図12】



【図13】

